

DEUTSCHES PATENTAMT



## AUSLEGESCHRIFT 1 088 231

R 25227 IVb/39c

ANMELDETAG: 26. MÄRZ 1959

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

1. SEPTEMBER 1960

## 1

Gegenstand der Hauptpatentanmeldung R 22969 IVb/39c ist ein Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender Derivate der Polymethacrylsäure aus Polymethylmethacrylat bzw. aus zum überwiegenden Teil aus Methacrylsäuremethylester aufgebauten Mischpolymerisaten durch Umsetzung mit Ammoniak. Dieses Verfahren ist durch die Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf das genannte Polymerisat bzw. ein entsprechendes Mischpolymerisat bei Temperaturen von 180 bis 300°C unter Druck gekennzeichnet. Die auf erfindungsgemäße Weise erhaltenen Produkte können z. B. zur Herstellung von Filmen oder Preßkörpern verwendet oder durch Umsetzung mit Alkalien bei erhöhter Temperatur in wasserlösliche Verbindungen übergeführt werden, die ausgezeichnete Agglomerierungs-, wie Bodenverbesserungs- oder Flockungsmittel darstellen.

Es wurde nun gefunden, daß sich das Verfahren gemäß der Hauptpatentanmeldung derart abwandeln läßt, daß neben oder anstatt wäßrigem Ammoniak die wäßrige Lösung von primären oder/und sekundären Aminen verwendet wird. Als Beispiele solcher Amine seien Methylamin, Äthylamin, n-Butylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Cetylamin, n-Octadecylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Piperidin, Morpholin, Di-n-propylamin, Benzylamin, Äthyl-hexylamin, Di-2-äthyl-hexylamin, Dimethylaminopropylamin genannt.

Mit sekundären Aminen erhaltene Produkte können als Polyelektrolyte zum Klären von Trüben, weiterhin als Verdickungs- und Textilhilfsmittel benutzt werden. Setzt man Polymethylmethacrylat mit der wäßrigen Lösung primärer Amine um, so erhält man Produkte, die im Gegensatz zu den mit Ammoniak oder sekundären Aminen erhaltenen Verbindungen außerordentlich schwer verseifbar sind. Erzwingt man die Verseifung durch Anwendung entsprechender Bedingungen, nämlich hoher Temperatur und stark alkalischer Mittel, so zeichnen sich die so erhaltenen Produkte bei ihrer Verwendung zur Verbesserung der Struktur landwirtschaftlicher Nutzböden wegen ihrer schweren Verseifbarkeit durch eine besonders lang anhaltende und sich über mehrere Jahre erstreckende Wirksamkeit aus.

Das bei der Umsetzung von Polymethylmethacrylat mit der wäßrigen Lösung primärer Amine erhaltene unlösliche Produkt kann in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Ameisensäure, gelöst und in an sich bekannter Weise zu einem Film verarbeitet werden. Eine andere Möglichkeit der Verarbeitung besteht darin, das getrocknete Verfahrensprodukt zu verpressen. Sowohl die Filme als auch die Preßprodukte zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit von mehr als

Verfahren zur Herstellung  
Stickstoff enthaltender Derivate  
der PolymethacrylsäureZusatz zur Patentanmeldung R 22969 IVb/39c  
(Auslegeschrift 1 077 872)

Anmelder:

Röhm & Haas G. m. b. H.,  
Darmstadt, Mainzer Str. 42Dr. Günter Schröder und Dr. Klaus Tessmar,  
Darmstadt,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

200°C aus und übertreffen in diesem Punkte das Ausgangsmaterial Polymethylmethacrylat erheblich.

Zu besonders gut filtrierbaren Endprodukten kommt man dann, wenn man die Umsetzung von Polymethylmethacrylat mit primären und sekundären Aminen in der wäßrigen Lösung eines Elektrolyten, z. B. Calciumchlorid oder Ammoniumsulfat, durchführt.

## Beispiel 1

120 g grob gemahlenes Polymethylmethacrylat werden mit 192 g 33%iger wäßriger Methylaminlösung und 870 g Wasser im Rührautoklav 7 Stunden auf 230°C erhitzt.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einer wäßrigen Phase und einem festen, in Wasser und wäßrigem Ammoniak sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymerisat, das einen Stickstoffgehalt von 8,4% und einen OCH<sub>3</sub>-Gehalt von 0,2% hat. Es ist außerordentlich beständig gegen wäßriges Alkali, so daß es beispielsweise von 10%iger Natronlauge bei einer Temperatur von 90°C innerhalb von 8 Stunden nicht angegriffen wird.

## Beispiel 2

100 g Polymethylmethacrylat in Form von Frässpänen werden zusammen mit 278 g 33%iger wäßriger Dimethylaminlösung und 715 ccm Wasser im Autoklav 7 Stunden auf 230°C erhitzt. Dabei bildet sich eine hochviskose Lösung mit einem Trockengehalt von 16,8%.

Die stickstoffhaltige Trockensubstanz ist außer in Wasser noch in Dimethylformamid löslich. Versetzt

3

man die wäßrige Lösung mit Säure, so fällt eine stickstoffhaltige, polymere Säure aus.

## PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender Derivate der Polymethacrylsäure aus Poly-

4

methylmethacrylat bzw. aus zum überwiegenden Teil aus Methacrylsäuremethylester aufgebauten Mischpolymerisaten gemäß Patentanmeldung R 22969 IVb/39c, dadurch gekennzeichnet, daß neben oder anstatt wäßrigem Ammoniak die wäßrige Lösung primärer oder/und sekundärer Amine verwendet wird.

5